بسم الله الرحمن الرحیم

رفع گرفتگی در غشاها

دکتر جلال احسانی
متخصص بهداشت و کنترل کیفیت مواد غذایی
مدرس دانشگاه
Jalal.Ehsani@gmail.com

مقدمه

- بسیاری از تولیدات صنایع غذایی بر مبنای فرآیندهای غشایی پایه گذاری شده است
- مزایای فرایندهای غشایی :

۱. کاهش مصرف انرژی
۲. انتقال جرم و راندمان بالا
۳. سهولت کاربرد

- جداسازی اجزا در فرایندهای غشایی :

۱. مکانیسم غربالی
۲. انتقال ممانعتی از درون حفرات باریک غشا
۳. سایر تقابل های بین اجزا و مواد غشا (از قبیل جذب سطحی و تقابل های الکتریکی)

مقدمه

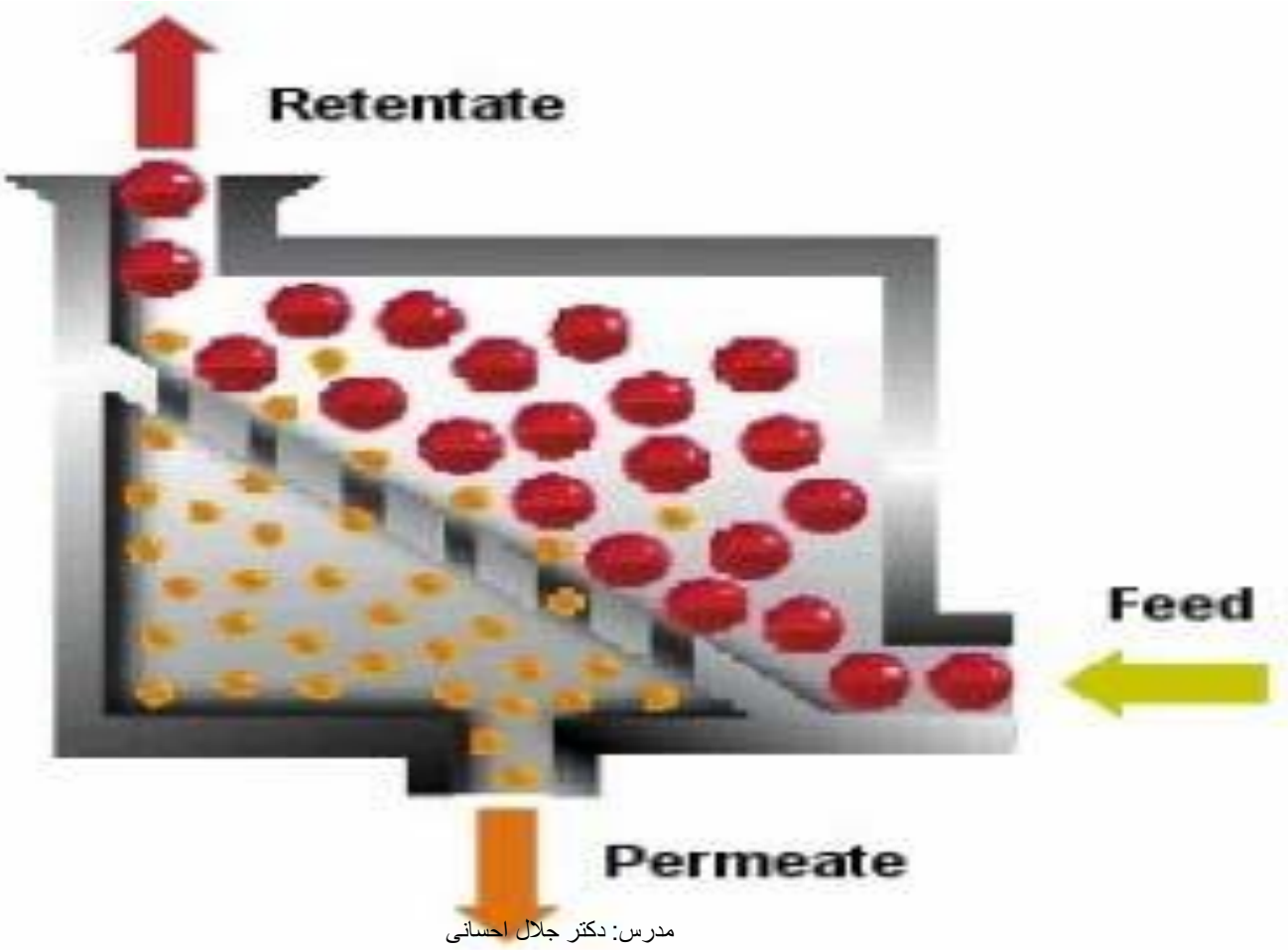
- **برخی از موارد کاربرد این سیستم ها در صنایع غذایی**

۱. تصفیه آب
۲. تغلیظ
۳. شفاف سازی اب میوه ها، فراورده های شیر، نوشابه های الکلی و پساب

غشا

- غشا به عنوان یک فاز که اجزای خوراک به صورت انتخابی از آن عبور می کنند، تعریف می گردد
- جزئی از خوراک که از غشا عبور می کند به نام تراوش کرده (Permeate)
- بخشی که نتواند از غشا عبور کند، نگه داشته شده (Retentate)
- براساس هدف جداسازی ، هرکدام از آنها می توانند به عنوان محصول در نظر گرفته شوند

غشا



مزایای فرایندهای غشایی:

۱. عدم تغییر فاز

۲. حجم کم و عدم نیاز به فضای زیاد

۳. تنوع در شکل و اندازه

۴. افت فشار کم و انتقال جرم زیاد

۵. بالا بودن راندمان جداسازی برای محلول های رقیق

۶. نیاز کم به مواد افزودنی و حلا لها

۷. ساده بودن طراحی غشاها و سهولت کاربرد آنها در مقیا سهای صنعتی

۸. دوست دار محیط زیست

معایب فرایندهای غشایی:

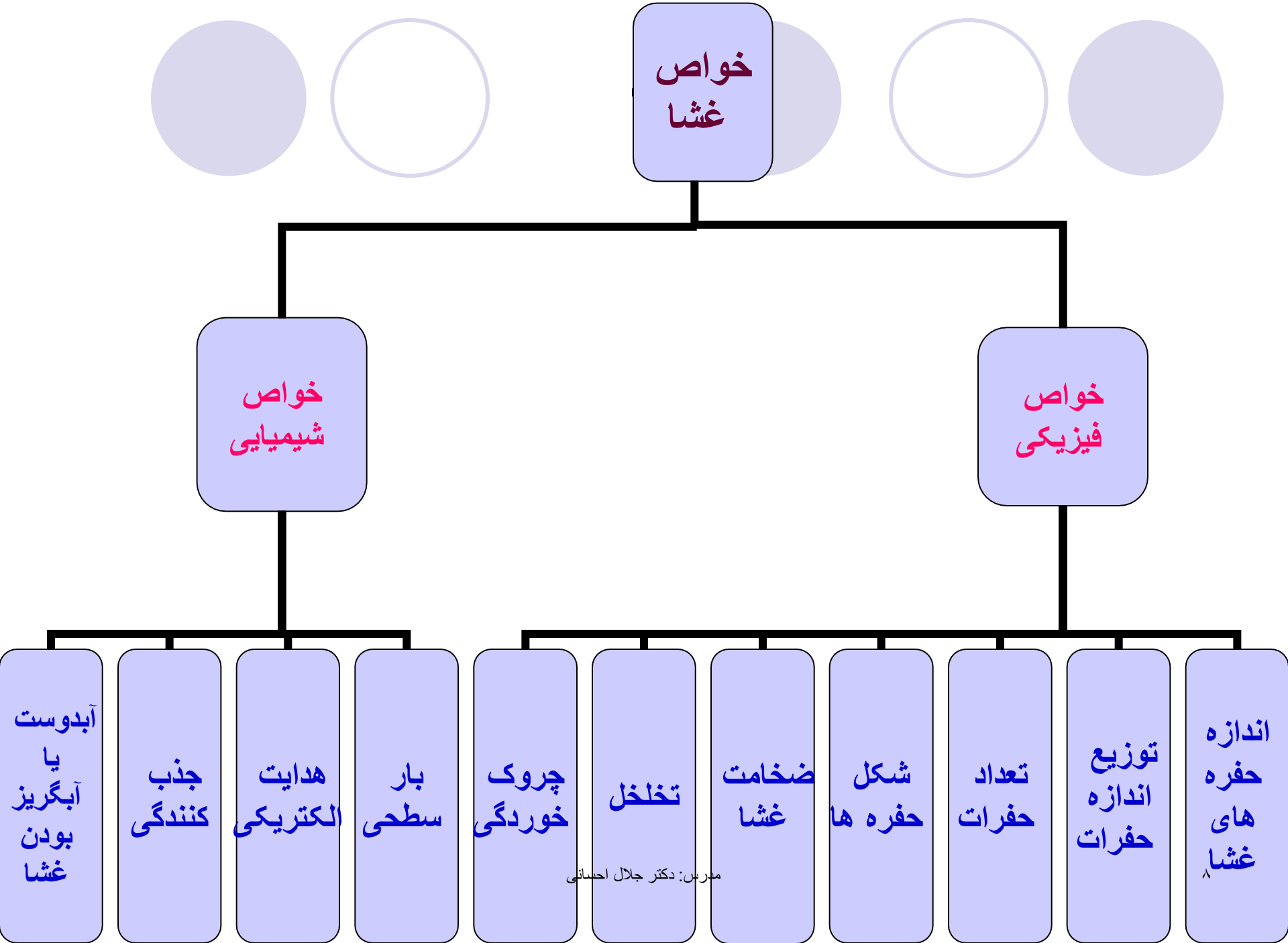
۱. گرفتگی غشاها

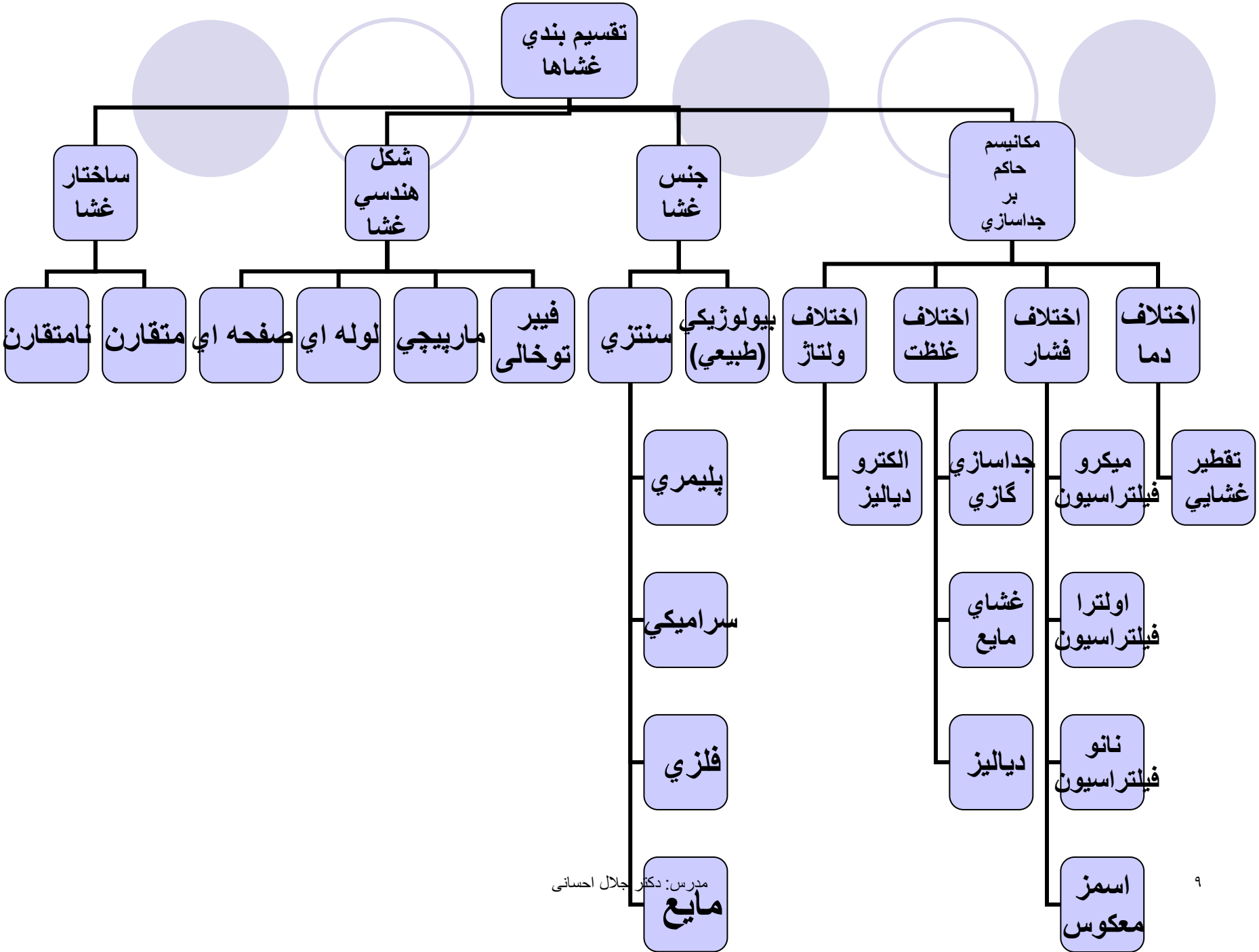
۲. طول عمر کوتاه غشا

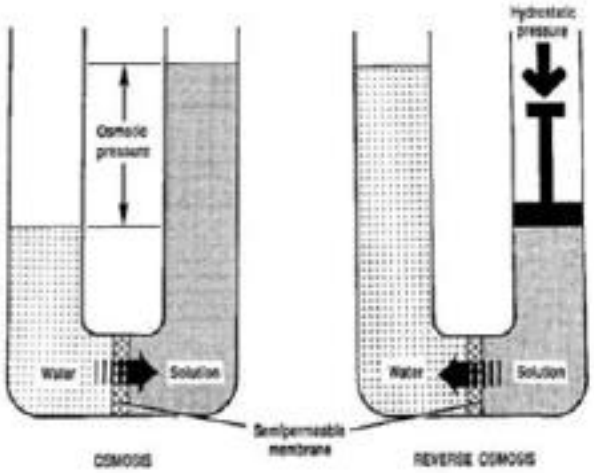
۳. انتخاب پذیری

۴. دبی کم عبوری ازغشاها

۵. هزینه بالای ساخت


خواص غشا
خواص فیزیکی
خواص شیمیایی
اندازه حفره های غشا
توزیع اندازه حفرات
تعداد حفرات
شکل حفره ها
ضخامت غشا
تخلخل
چروک خوردگی
بار سطحی
هدایت الکتریکی
جذب کنندگی
آبدوست یا آبگریز بودن غشا


تقسيم بندي غشاها
ساختار غشا
شكل هندسي غشا
جنس غشا
مكانيسم حاكم بر جداسازي
نامتقارن
متقارن
صفحه اي
لوله اي
مارپيچي
فيبر توخالى
سنتزي
بيولوژيكي (طبيعي)
اختلاف ولتاژ
اختلاف غلظت
اختلاف فشار
اختلاف دما
پليمري
سراميكي
فلزي
مايع
الكترو دياليز
جداسازي گازي
غشاي مايع
دياليز
ميكرو فيلتراسيون
اولترا فيلتراسيون
نانو فيلتراسيون
اسمز معكوس
تقطير غشايي

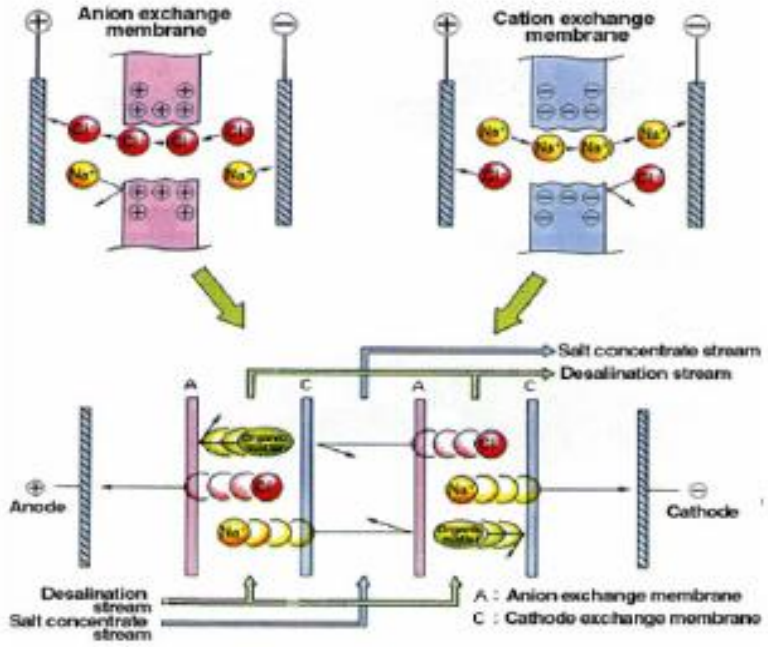


فرایند جداسازی اسمز معکوس

فرایند جداسازی نانوفیلتراسیون

فرايند جداسازي اولترافيلتراسيون

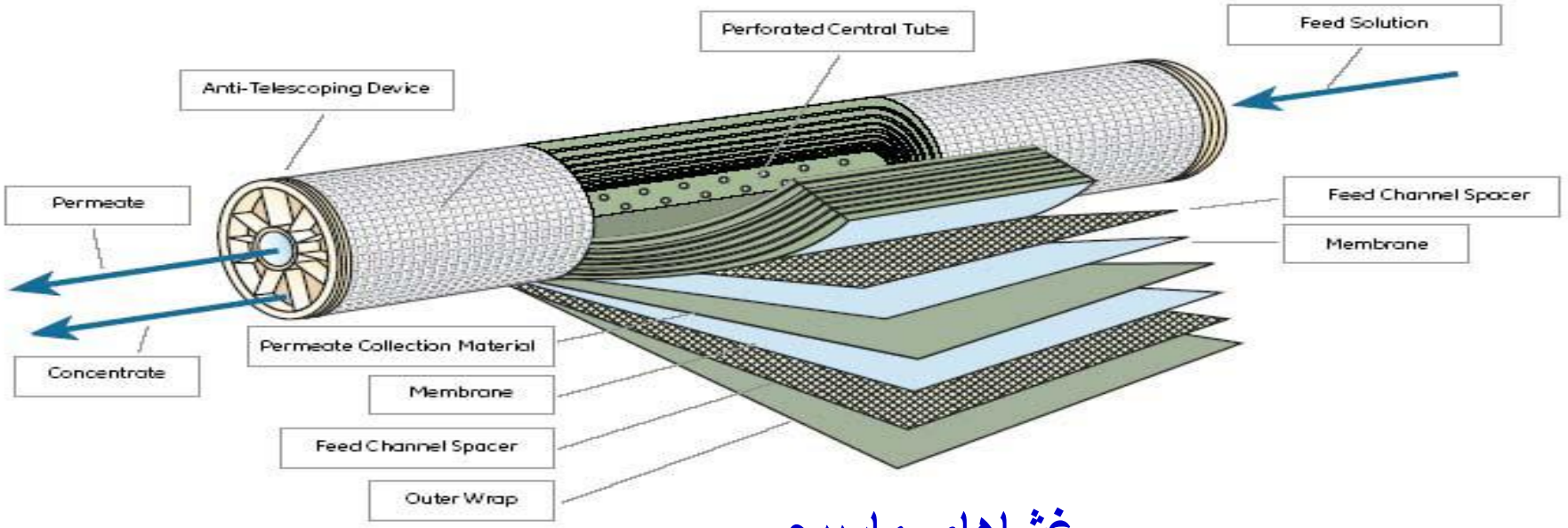
فرايند جداسازي ميكروفيلتراسيون



فرايند جداسازي الكترودياليز

غشاهای پلیمری

غشاهای فلزی



غشاهای مارپیچی

غشاهاي سراميكي

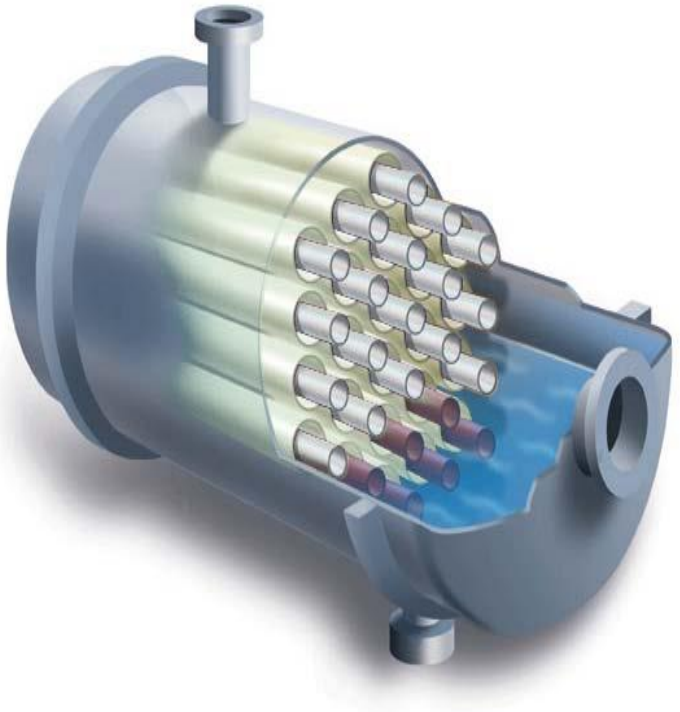
غشاهای فیبر توخالی

جدول ۱- مقایسه انواع مختلفی از غشاها

	Plate/Frame	Spiral	Tubular	Hollow Fiber
Packing Density (m^2/m^3)	300-500	200-800	30-200	500 -9000
Fouling Resistance	Good	Moderate	Very Good	Poor
Ease of Cleaning	Good	Fair	Excellent	Poor
Relative Costs	High	Low	High	Low

نکته

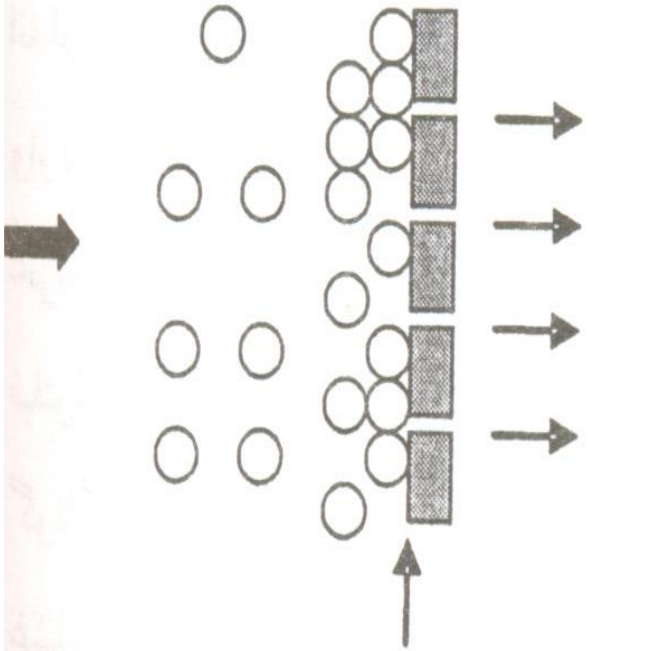
- غشاها در داخل محفظ هایی قرار می گیرند که تحت عنوان مدول اطلاق می شود
- نوع جریان در سطح غشا و نیز نحوه حرکت سیال بستگی به نوع مدول انتخابی دارد
- مدول به منظور نگهداری غشا، کنترل حرکت سیال و افزایش نسبت سطح به حجم به کار می رود
- انواع مدول هایی که به کار می رود شامل مدول های لوله ای، صفحه و قاب، مارپیچی و موئینه ای است



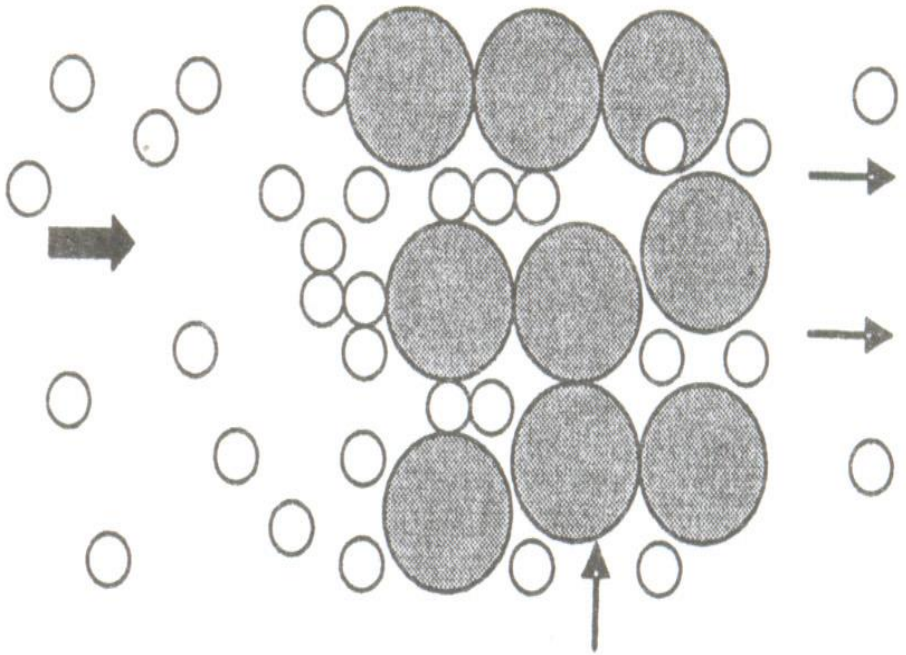
مدول غشا

مکانیسم های جداسازی

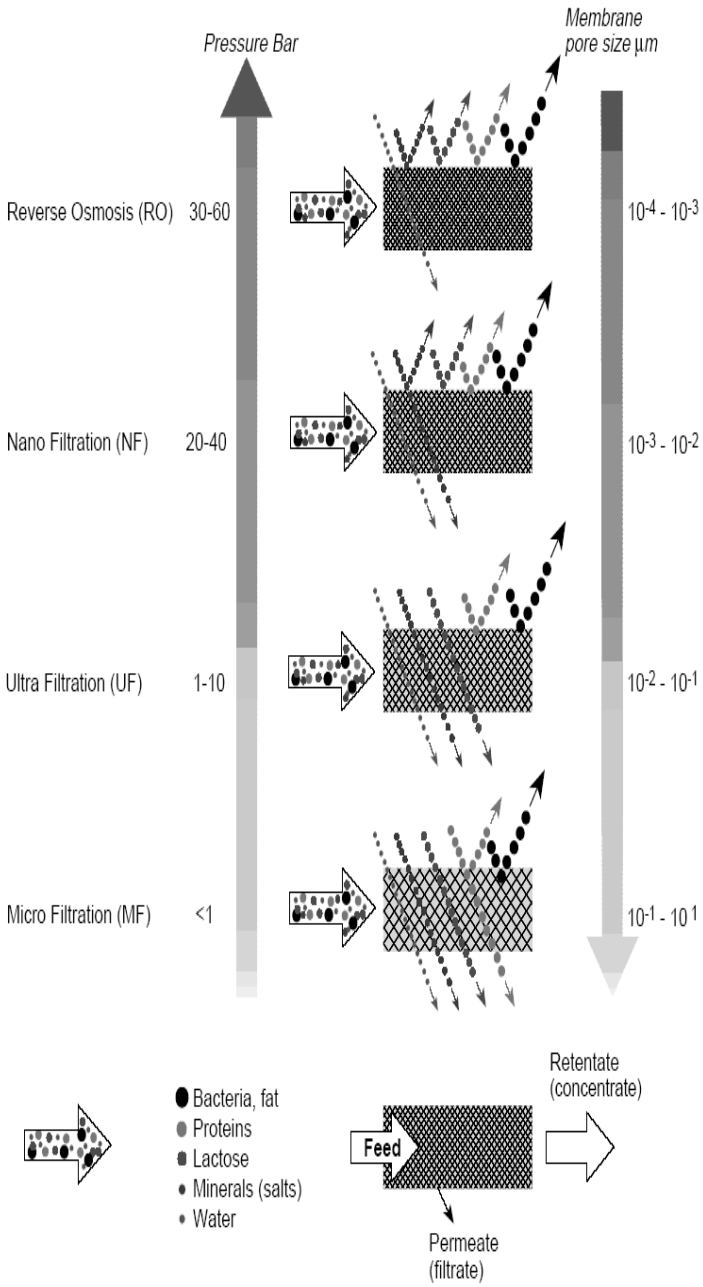
- مکانیسم جداسازی به نوع، ساختار و جنس غشا و جاذبه بین ذرات بستگی دارد
- هنگامی که حفره های غشا کوچک تر از اندازه ذرات مورد نظر باشد مکانیسم جداسازی **غربال شدن (Sieving)** است
- **فیلتراسیون سطحی**
- هنگامی که حفرات غشا بزرگتر از اندازه ذرات باشند ذرات به درون غشا وارد می شوند
- اگر این ذرات جذب سطح غشا شوند و درون آن باقی بمانند از سیال جدا خواهند شد و در غیر این صورت به همراه سیال از غشا عبور می کنند .
- **فیلتراسیون عمقی (Depth filtration)**



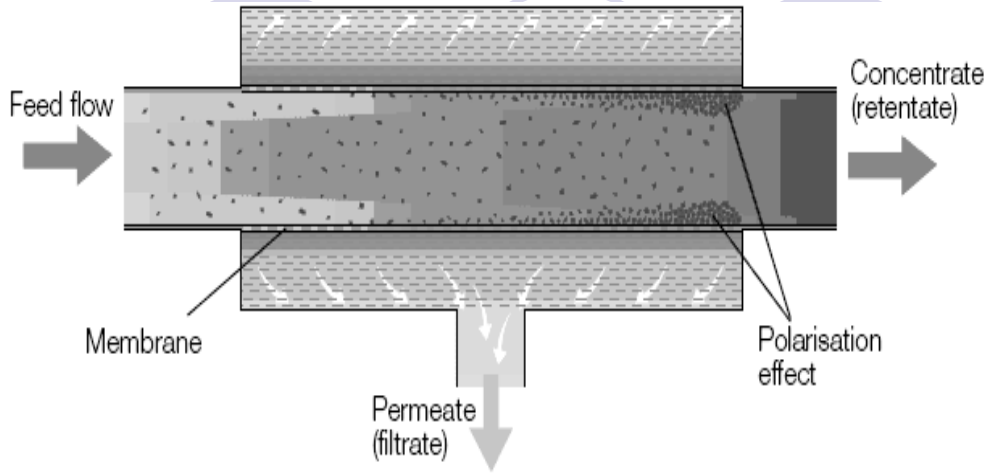
(a) Surface Filtration



(b) Depth Filtration



Principles of membrane filtration.



Basic differences of conventional (left) and membrane filtration.

Particle size, µm	0.0001	0.001	0.01	0.1	1.0	10	100
Molecular weight, D	100	1 000	10 000	100 000	500 000		
Particle characteristic	Ionic	Molecular		Macromolecular		Cellular + microparticulate	
Milk system components	Ions		Whey proteins		Fat globules		Yeast, moulds
	Salts			Casein micelles		Bacteria	
	Lactose/derivate		Vitamins		Whey protein aggregates, Cheese fines		
Separation process	RO		UF			Traditional filtration	
	NF				MF		

Spectrum of application of membrane separation processes in the dairy industry.

گرفتگی غشایی Fouling

- از بزرگترین مشکلات فناوری پیشرفته فیلتراسیون غشایی
- بروز این پدیده در هنگام بهره برداری از سیستمهای غشائی عموماً توسط عوامل همچون پروتئین ها، مواد معدنی، میکروارگانیسمها، چربیها و ذرات معلق جامد صورت می گیرد
- **پدیده گرفتگی (Fouling)** سبب کندی جریان، توقف خط تولید برای شستشو و تمیز کردن، تخریب غشاها و دستگاهها توسط شوینده های شیمیایی، تهدید سلامت مصرف کنندگان ناشی از باقیمانده مواد شوینده در محصول، آسیب های زیست محیطی و بالاخره کاهش بهره وری و افزایش هزینه های تولید می گردد

Fouling

- تشکیل لایه ژلی یکی از اشکال گرفتگی است
- گرفتگی برگشت پذیر(Reversible Fouling)
- بدان معنا که در اثر شستشو با آب تمیز برطرف می شود
- ترکیبات لایه ژلی با یکدیگر واکنش داده و یک لایه متراکم را بر سطح غشا تشکیل دهند ← برگشت ناپذیر(Irreversible Fouling)
- این نوع گرفتگی به راحتی قابل برطرف کردن نیست

Fouling

- جذب سطحی ترکیبات در دیواره حفرات نیز بر کارایی غشا تاثیر می گذارد
- در این حالت شعاع موثر حفرات کاهش یافته و مقاومت هیدرولیکی کل (Total Hydraulic Resistance) در برابر جریان تراوه افزایش می یابد
- بنابراین شار جریان تراوه تنزل نموده
- مکانیسم دیگر گرفتگی مسدود شدن حفرات (Pore Blocking) است که تا حدود زیادی برگشت ناپذیر است

شسشتوی غشا

- انتخاب روش شستشوی غشا بستگی به نوع گرفتگی دارد
- اگر گرفتگی (تشکیل ژل) برگشت پذیر ⟸ آبکشی با آب خالص و تمیز این مشکل را حل می کند
- اگر گرفتگی از نوع برگشت ناپذیر ⟸ شستشو با قلیا یا محلول های اسیدی در دماهای نسبتا بالا، برای بر طرف کردن انسداد جذب سطحی یا انسداد از نوع گرفتگی حفره مفید خواهد بود

جهت جلوگیری یا کمتر کردن پدیده گرفتگی روش های کلی زیر توصیه می شود

۱ . انتخاب غشا مناسب:

از نقطه نظر جنس غشا ، حفره های غشا ، ساختار غشا ، ضخامت غشا و خواص سطحی آن .

۲ . پیش تصفیه سیال ورودی به غشا:

یعنی مواد موجود در سیال را یا با استفاده از یک صافی یا حتی با استفاده از سیستم غشایی که اندازه منافذ آن بزرگتر از غشایی است که می خواهیم فرایند را توسط آن غشا انجام دهیم، حذف کنیم. مثلا استفاده از فیلتر شنی برای سیال ورودی به MF، که در این حالت تراوه آن می تواند به عنوان خوراک برای فرایند های UF و یا RO استفاده شود .

۳ . بهبود شرایط عملیاتی:

که شامل اختلاف فشار، ایجاد اغتشاش (Turbulent flow) در سیال و تناوب (Intermittency) است .

٤ . احیا مجدد غشا:

که می تواند به روشهای شیمیایی و مکانیکی صورت گیرد. روش شیمیایی همان شستشو با محلول های شیمیایی است و یکی از روش های مکانیکی شستشو در مسیر مخالف (Back washing) جریان عادی است .

روش های تمیز کردن غشا

رفع گرفتگی غشا

- تمیز کردن با مواد بیولوژیکی و شیمیایی متداولترین و مهمترین روش برای کاهش گرفتگی می باشد
- این روش عبارتست از شستشوی غشا با آنزیم ها و مواد شوینده شیمیایی مناسب که به صورت جداگانه یا مخلوط طی یک دستورالعمل مشخص مورد استفاده قرار می گیرند
- اولین مرحله در شستشوی شیمیایی پیدا کردن ماده شیمیایی مناسب برای غشا مورد نظر است که بستگی به ترکیبات خوراک و لایه رسوب کرده بر روی سطح غشا دارد
- **مواد انتخاب شده باید** به لحاظ شیمیایی پایدار، ایمن، ارزان و قابل شستشو با آب باشند و به علاوه بایستی قابلیت حل کردن اغلب مواد رسوب کرده بر روی غشا و حذف انها را از سطح غشا بدون آسیب به سطح غشا داشته باشند

رفع گرفتگی غشا

- برخی از عوامل تمیز کننده شامل اسیدها ، بازها ، آنزیم ها ، سورفاکتانت ها و مواد تمیز کننده ترکیبی هستند
- اثر برخی پارامترها مثل pH، غلظت و زمان و شرایط عملیاتی، فشار و دما باید در نظر گرفته شود
- به منظور تمیز کردن غشا گرفته شده بوسیله شیر و آب پنیر یک مرحله شستشو با سود و یک مرحله شستشو با اسید لازم است
- برای رسیدن به نتیجه بهتر یک مرحله **شستشو با آنزیم قبل از شستشوی شیمیایی** پیشنهاد می شود
- از بین روش های فیزیکی شستن بصورت معکوس (Back flushing) کاربرد بیشتری پیدا کرده است
- در این روش با ایجاد فشار در بخش پرمیت، عبور معکوس سیال از غشا انجام می گیرد
- روشهای جدید تمیز کردن که نیاز به متوقف ساختن سیستم ندارد شامل استفاده از میدانهای الکتریکی و همچنین اولتراسوند می باشد

رفع گرفتگی غشا

- **شستشوی غشاها در صنعت لبنیات :**

۱. شستشوی اولیه با آب

۲. قلیاشویی با مواد توصیه شده در دمای ۷۰°C و به مدت زمان ٤٥ دقیقه

۳. شستشوی با آب و خارج کردن محلول قلیایی

۴. اسیدشویی با مواد توصیه شده در دمای ٤٥ °C و به مدت زمان ۳۰ دقیقه

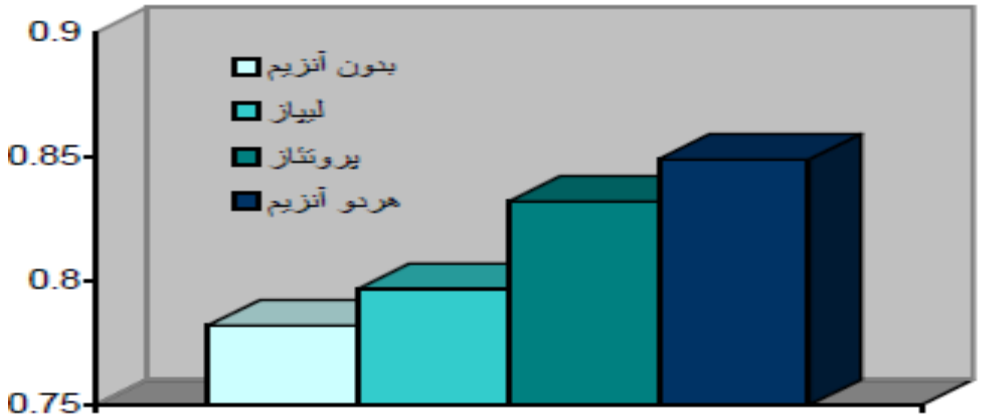
۵. شستشوی با آب و خارج کردن محلول اسیدی

۶. قلیاشویی دوباره با همان مواد در دمای قبلی وبه مدت ۳۰ دقیقه

۷. شستشوی با آب و خارج کردن محلول قلیایی

رفع گرفتگی غشا

- علاوه بر این با توجه به ماهیت پروتئینی و چربی رسوبات، عمل شستشوی غشاها می تواند با استفاده از آنزیمهایی چون لیپاز و پروتئاز نیز انجام شود
- با توجه به اینکه گرفتگی غشاها از جنس پروتئین و چربی است شستشوی آنزیمی با استفاده از دو آنزیم لیپاز و پروتئاز انجام شد
- هر دو آنزیم لیپاز و پروتئاز تاثیر مثبتی در شستشوی غشا داشته اند ولی تاثیر آنزیم پروتئاز دراین رابطه مشهود تر است .
- درعین حال کاربرد توام این دو آنزیم تاثیر مؤثرتری دراستحصال نتایج بهتر شستشو نشان داده است



استفاده از اولتراسوند در رفع گرفتگی

- در صنایع لبنی از اولترافیلتراسیون در تغلیظ آب پنیر استفاده می شود
- یکی ازموانع جدی در کاربرد تکنولوژی غشایی در صنایع لبنیات گرفتگی سطح غشا، سوراخ ها و منافذ غشا توسط ترکیبات آلی و معدنی است
- اولتراسوند ازموثرترین تکنیک های تمیز کردن برای روش اسمز معکوس و اولترا فیلتراسیون است
- روشهای تمیز کردن فیزیکی و شیمیایی باعث قطع جریان فرایند مداوم فیلتراسیون می شوند و باعث افزایش مدت زمان فرایند می شوند

استفاده از اولتراسوند در رفع گرفتگی

- استفاده از امواج اولتراسوند در مقیاس کیلوهرتز کاربرد گسترده ای برای تمیز کردن در صنعت ایجاد کرده است
- این روش به علت اینکه موجب خراشیدگی مکانیکی مواد اصلی غشا نمی شود و بطور شیمیایی باعث حل کردن آن نمی شود از هر روش دیگری موثرتر است .
- استفاده از اولتراسوند در بسیاری از فرایند های صنعتی نظیر فرایندهای استخراج، تمیز کردن، امولسیفیکاسیون، شکستن سلولها و گاز زدایی کردن دیده می شود
- تشعشع اولتراسوند بر نفوذپذیری طبیعی غشا تاثیر نمی گذارد
- اولتراسوند میزان شار را با جلوگیری از پلاریزاسیون غلظت و رسوب گرفتگی غشا افزایش می دهد .

استفاده از اولتراسوند در رفع گرفتگی

- اولتراسوند می تواند لایه کیکی که بر سطح غشا تشکیل شده است را بشکند و غلظت محلول در نزدیکی غشا را کاهش بدهد .
- اولتراسوند در حذف کردن لایه گرفته و رسوب کرده و چسبیده در داخل ذرات موثر نمی باشد.
- **فاکتورهایی که بر ضریب کارایی فرایند اولترافیلتراسیون تاثیر می گذارند عبارتند از:**

۱ . **فرکانس اولتراسوند:**

– فرکانس های پایین اولتراسوند تاثیر تمیز کنندگی بیشتری نسبت به فرکانس های بالاتر دارند۳۲

استفاده از اولتراسوند در رفع گرفتگی

۲ . ویژگی های خوراک:

- در شرایطی که غلظت خوراک بالا باشد شار در شرایط بدون استفاده از اولتراسوند مقادیر پایینی را نشان می دهد
- هنگامیکه ویسکوزیته خوراک افزایش می یابد اثر اولتراسوند بر شار کم می شود

۳ . ویژگی های غشا:

- در فیلتراسیون غشایی اولتراسوند هم غشاهای پلیمری و هم غشاهای سرامیکی مورد استفاده قرار می گیرند
- ویژگی های دیگر غشا نظیر اندازه سوراخ های غشا بر تشدید فیلتراسیون غشایی اولتراسونیک تاثیرگذار می باشند

استفاده از اولتراسوند در رفع گرفتگی

۴. درجه حرارت:

- در فرایندهای تمیز کردن افزایش دما باعث بهبود و تقویت انتشار و دیفوزیون می شود

۵. فشار:

- از نقطه نظر فیلتراسیون در فشارهای بالا، میزان حذف لایه کیک تشکیل شده در سطح غشا با استفاده از امواج اولتراسوند کاهش می یابد

استفاده از اولتراسوند در رفع گرفتگی

۷ . اثر افزودن سورفاکتانت بر شار پرمیت:

- سدیم دو دسیل سولفات یک سورفاکتانت انیونی است که فقط پروتئین ها را حذف کند و بر روی مواد معدنی تاثیر نداشته باشد
- حضور سورفاکتانت کارایی تمیز کنندگی اولتراسوند را افزایش می دهد باعث افزایش بازیافت و بهبود شار می شود
- نکته مهمتر اینکه میزان بهبود شار هنگامیکه از سورفاکتانت همراه با اولتراسوند استفاده شد بیشتر بود
- در نتیجه می توان گفت که **سورفاکتانت و اولتراسوند اثر سینرژیستی** دارند

۸ . pH:

- تحقیقات نشان می دهد که افزایش pH باعث تقویت بیشتر شار می شود.

نتایج

- امواج اولتراسوند نفوذپذیری طبیعی غشا را تحت تاثیر قرار نمی دهد
- این امواج با جلوگیری از گرفتگی غشا میزان شار را افزایش می دهند
- اولتراسوند می تواند لایه کیک تشکیل شده را بشکند و غلظت محلول را در نزدیک غشا کاهش بدهد
- فرکانس های پایین تر اولتراسوند اثر تمیز کنندگی بالاتری نسبت به فرکانس های بالاتردارند
- در خوراک های بسیار غلیظ یا ویسکوز اولتراسوند اثر کمتری درمقایسه با خوراک های رقیق یا با ویسکوزیته پایین دارد
- امواج اولتراسوند در حذف پروتئین ها بسیار موثرند و شار غشا را بعد از گرفتگی افزایش می دهد
- سورفاکتانت ها در ترکیب با اولتراسوند اثر سینرژیستی دارند و باعث تقویت و تشدید شار می شود

با تشکر از توجه شما